

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-207275

(43) 公開日 平成9年(1997) 8月12日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 25/20			B 3 2 B 25/20	
C 0 8 J 3/24	CFH		C 0 8 J 3/24	CFHA
C 0 8 L 83/05	LRZ		C 0 8 L 83/05	LRZ
83/07			83/07	
C 0 9 J 7/02	JHR		C 0 9 J 7/02	JHR

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-44248

(22) 出願日 平成8年(1996) 2月6日

(71) 出願人 000110077

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

(72) 発明者 関場 一広

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社研究開発本部内

(72) 発明者 大西 正之

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社研究開発本部内

(54) 【発明の名称】 シリコーンゲルシートおよびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 取扱作業性が優れる、片面にシリコーンゴム皮膜を有するシリコーンゲルシート、およびこのようなシートを効率的に製造する方法。

【解決手段】 付加反応硬化型シリコーン組成物を硬化させてなる、J I S K 2 2 0 7 に規定される針入度が20~200であるシリコーンゲルシートにおいて、このシートの片面にシリコーンゴム皮膜が形成されていることを特徴とするシリコーンゲルシート、および一分子中にケイ素結合水素原子および／またはアルケニル基を少なくとも3個有するオルガノポリシロキサンを薄膜状に塗布した剥離性基材上で、またはこのオルガノポリシロキサンを塗布した剥離性基材とこのオルガノポリシロキサンを塗布していない剥離性基材の間で付加反応硬化型シリコーン組成物をシート状に硬化させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 付加反応硬化型シリコン組成物を硬化させてなる、JISK 2207に規定される針入度が20～200であるシリコンゲルシートにおいて、このシートの片面にシリコンゴム皮膜が形成されていることを特徴とするシリコンゲルシート。

【請求項2】 シリコンゴム皮膜が、シリコンゲルを形成するための付加反応硬化型シリコン組成物をオルガノポリシロキサン系架橋剤により架橋度を増して形成されたことを特徴とする請求項1記載のシリコンゲルシート。

【請求項3】 オルガノポリシロキサン系架橋剤が、一分子中にケイ素結合水素原子および／またはアルケニル基を少なくとも3個有するオルガノポリシロキサンであることを特徴とする請求項2記載のシリコンゲルシート。

【請求項4】 シリコンゲル面の粘着力に対する、シリコンゴム皮膜面の粘着力の比率が80%以下であることを特徴とする請求項1記載のシリコンゲルシート。

【請求項5】 シリコンゲルが熱伝導性充填剤を含有する熱伝導性シリコンゲルであることを特徴とする請求項1記載のシリコンゲルシート。

【請求項6】 一分子中にケイ素結合水素原子および／またはアルケニル基を少なくとも3個有するオルガノポリシロキサンを薄膜状に塗布した剥離性基材上で、またはこのオルガノポリシロキサンを塗布した剥離性基材とこのオルガノポリシロキサンを塗布していない剥離性基材の間で付加反応硬化型シリコン組成物をシート状に硬化させることを特徴とする請求項1記載のシリコンゲルシートの製造方法。

【請求項7】 一分子中にケイ素原子結合水素原子および／またはアルケニル基を少なくとも3個有するオルガノポリシロキサンの剥離性基材への塗布量が0.00001～0.1g/10cm²であることを特徴とする請求項6記載の製造方法。

【請求項8】 付加反応硬化型シリコン組成物が熱伝導性充填剤を含有する付加反応硬化型熱伝導性シリコン組成物であることを特徴とする請求項6記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、取扱作業性が優れる、片面にシリコンゴム皮膜を有するシリコンゲルシート、およびこのようなシートを効率良く製造する方法に関し、さらには、発熱性の電気・電子部品を放熱フィンや金属製放熱板に取り付けるために、これらの部品を仮止めしたり、これらの部品を取り付けた後、これらの部品を容易に交換することができる熱伝導性シリコンゲルシート、およびこのようなシートを効率良く製造

する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】シリコンゲル組成物をシート状に硬化させて形成したシリコンゲルシートは、一般に、粘着性や形状追随性があるために、これを粘着シートとして使用したり、また、これに熱伝導性充填剤を配合して、パワートランジスタ、パワーモジュール、サイリスタ、整流器、トランス等の発熱性の電気・電子部品と放熱フィンや金属製放熱板に若干の加圧により十分に密着して、この電気・電子部品から発生する熱を効率良く放熱するための熱伝導性シリコンゲルシートとして使用している。

【0003】しかし、このようなシリコンゲルシートは、その粘着力により、指紋やほこりが付着しやすく、また、機械的強度が小さいために形状が容易に変化したり、裂けたりして極めて取扱作業性が悪いという問題があった。このため、このシリコンゲルシートを電気・電子部品と放熱フィンや金属製放熱板の間に取り付ける際に、これらの部品を仮止めできなかったり、また、これらの部品を取り付けた後、再びこれらの部品を取り替えたりできないという問題があった。

【0004】シリコンゲルの粘着性を低下させて、指紋やほこりを付着しにくくする方法としては、例えば、IC、ハイブリッドIC、パワートランジスタ、コンデンサ等の電気・電子部品をシリコンゲルで被覆した後、このシリコンゲルの表面にケイ素原子水素原子またはアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンを塗布して、このシリコンゲルをさらに硬化させることによって、このシリコンゲルの表面にシリコンゴム皮膜を形成する方法（特公平1-25704号公報および特公平6-45222号公報参照）、これらの電気・電子部品をシリコンゲル組成物で被覆して、次いで、この組成物の表面にケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンを塗布した後、この組成物を硬化させることによって、シリコンゲルの表面にシリコンゴム皮膜を形成する方法（特開昭61-277414号公報参照）、また、これらの電気・電子部品をシリコンゲル組成物で被覆して、次いで、この組成物の表面に、硬化してシリコンゴム組成物を被覆した後、これらの組成物を同時に硬化させることによって、シリコンゲルの表面にシリコンゴム層を形成する方法（特開平5-69511号公報および特開平5-69512号公報参照）、さらには、成形用金型の内面に、ケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンを塗布した後、これにシリコンゲル組成物を注入して、シリコンゲル成形物の表層部にシリコンゴム皮膜を形成する方法（特公平6-88281号公報参照）が挙げられる。

【0005】しかし、特公平1-25704号、特公平6-45222号、特開昭61-277414号、特開

平5-69511号、および特開平5-69512号により提案された方法はいずれも電気・電子部品をシリコーンゲルで被覆する方法に関するものであり、シリコーンゲルシートに容易に適用しうるものではなかった。また、特公平6-88281号により提案された方法では、片面にシリコーンゴム皮膜を有するシリコーンゲルシートを製造することは困難であった。

【0006】一方、シリコーンゲルシートの取扱作業性を向上させるために、例えば、シリコーンゴム層の上にシリコーンゲル層が積層されてなるシリコーンゲルシート（特開平2-196453号公報参照）、ガラスクロス等の網目状補強材にシリコーンゴムを被覆硬化させたシリコーンゴムシートにシリコーンゲルを積層してなるシリコーンゲルシート（特開平6-155517号公報参照）、片面に金属箔を設けてなるシリコーンゲルシート（特開平6-291226号公報参照）が提案されている。

【0007】しかし、特開平2-196453号、特開平6-155517号、および特開平6-291226号により提案されているようなシリコーンゲルシートは、シリコーンゲルシートが本来有する形状追随性が損なわれるために好ましくなかった。また、特開平2-196453号および特開平6-155517号により提案されるようなシリコーンゲルシートはシリコーンゲル層とシリコーンゴム層との界面の接着力が乏しく、長期間にわたる屈曲疲労やヒートサイクルをうけた場合には、この界面で剥離したりするという問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明の目的は、取扱作業性が優れる、片面にシリコーンゴム皮膜を有するシリコーンゲルシート、およびこのようなシートを効率良く製造する方法を提供することにある。さらには、発熱性の電気・電子部品を放熱フィンや金属製放熱板に取り付けるために、これらの部品を仮止めしたり、これらの部品を取り付けた後、これらの部品を容易に交換することができる熱伝導性シリコーンゲルシート、およびこのようなシートを効率良く製造する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明のシリコーンゲルシートは、付加反応硬化型シリコーン組成物を硬化させてなるJIS K 2207に規定される針入度が20～200であるシリコーンゲルシートにおいて、このシートの片面にシリコーンゴム皮膜が形成されていることを特徴とする。また、本発明のシリコーンゲルシートの製造方法は、一分子中にケイ素結合水素原子および/またはアルケニル基を少なくとも3個有するオルガノポリシロキサンを薄膜状に塗布した剥離性基材上で、またはこのオルガノポリシロキサンを塗布した剥離性基材と

のオルガノポリシロキサンを塗布していない剥離性基材の間で付加反応硬化型シリコーン組成物をシート状に硬化させることを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】はじめに、本発明のシリコーンゲルシートを詳細に説明する。本発明のシリコーンゲルシートは、付加反応硬化型シリコーン組成物を硬化させてなるJIS K 2207に規定される針入度が20～200であるシリコーンゲルシートにおいて、このシートの片面にシリコーンゴム皮膜が形成されていることを特徴とする。このシリコーンゲルシートは付加反応硬化型シリコーン組成物を硬化して形成されたものであり、このシリコーンゲルのJIS K 2207に規定される針入度は20～200である。これは、この針入度が20未満であるシリコーンゲルもしくはシリコーンゴムは、粘着性や形状追随性が乏しく、得られるシートの用途が限定されるためであり、また、この針入度が200をこえる柔らかなシリコーンゲルもしくは流動性のシリコーンゲルは、得られるシートの取扱作業が極めて困難であるためである。このようなシリコーンゲルは、一般に粘着性を有するが、特に、その粘着力は限定されない。

【0011】このシリコーンゲルシートの片面に形成されているシリコーンゴム皮膜は、シリコーンゲルを形成するための付加反応硬化型シリコーン組成物をオルガノポリシロキサン系架橋剤により架橋度を増して形成されることが好ましい。このようなシリコーンゴム皮膜を有するシリコーンゲルシートは、従来の付加反応硬化型シリコーンゲル組成物と付加反応硬化型シリコーンゴム組成物とを同時に硬化させて形成されたシリコーンゲル層とシリコーンゴム層からなる一体成形体や、付加反応硬化型シリコーンゲル組成物を硬化して形成したシリコーンゲル上でシリコーンゴム組成物を硬化させて形成されたシリコーンゲル層とシリコーンゴム層からなる一体成形体とは本質的に異なり、シリコーンゲル層とシリコーンゴム層との接合界面を明確に区別することが困難であり、まさに、シリコーンゲルとシリコーンゴム皮膜が不可分な構造である一体成形シートである。

【0012】このシリコーンゴム皮膜を形成するためのオルガノポリシロキサン系架橋剤としては、1分子中にケイ素原子結合水素原子および/またはアルケニル基を少なくとも3個有するオルガノポリシロキサンであることが好ましい。このようなオルガノポリシロキサンの分子構造としては、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、環状、樹枝状が挙げられる。このオルガノポリシロキサン中のケイ素原子に結合する有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基等のアルケニル基；フ

エニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフクロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられ、特に、メチル基、ビニル基、フェニル基であることが好ましい。また、このようなオルガノポリシロキサンは、実用的には液状もしくはゴム状であり、好ましくは、25℃における粘度が1~500, 000センチポイズの範囲内であり、特に好ましくは、5~100, 000センチポイズの範囲内である。

【0013】このような一分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも3個有するオルガノポリシロキサンとしては、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、式： $R^1_2SiO_{1.2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1HSiO_{1.2}$ で示されるシロキサン単位と少量の式： $SiO_{1.2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式： $R^1_2HSiO_{1.2}$ で示されるシロキサン単位と少量の式： $SiO_{1.2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式： $R^1HSiO_{1.2}$ で示されるシロキサン単位と少量の式： $R^1SiO_{1.2}$ で示されるシロキサン単位もしくは式： $HSiO_{1.2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、および、これらのオルガノポリシロキサンの二種以上からなる混合物が挙げられる。上式中の R^1 はアルケニル基以外の一価炭化水素基であり、前記と同様の基が例示される。

【0014】また、一分子中にアルケニル基を少なくとも3個有するオルガノポリシロキサンとしては、例えば、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、式： $R^1_2SiO_{1.2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1HSiO_{1.2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1_2SiO_{1.2}$ で示される単位と少量の式： $SiO_{1.2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重

合体、式： $R^1_2R^2SiO_{1.2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1_2SiO_{1.2}$ で示されるシロキサン単位と少量の式： $SiO_{1.2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式： $R^1R^2SiO_{1.2}$ で示されるシロキサン単位と少量の式： $R^1SiO_{1.2}$ で示されるシロキサン単位もしくは式： $R^2SiO_{1.2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、および、これらのオルガノポリシロキサンの二種以上からなる混合物が挙げられる。上式中の R^1 は前記と同じであり、また、上式中の R^2 はアルケニル基であり、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基が挙げられる。

【0015】さらに、一分子中にケイ素原子結合水素原子およびアルケニル基を少なくとも3個有するオルガノポリシロキサンとしては、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、式： $R^1_2SiO_{1.2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1HSiO_{1.2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1_2R^2SiO_{1.2}$ で示されるシロキサン単位と少量の式： $SiO_{1.2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式： $R^1HSiO_{1.2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1R^2SiO_{1.2}$ で示されるシロキサン単位と少量の式： $SiO_{1.2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式： $R^1HSiO_{1.2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1R^2SiO_{1.2}$ で示されるシロキサン単位と少量の式： $R^1SiO_{1.2}$ で示されるシロキサン単位もしくは式： $HSiO_{1.2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、および、これらのオルガノポリシロキサンの二種以上からなる混合物が挙げられる。上式中の R^1 はアルケニル基以外の一価炭化水素基であり、前記と同様の基が例示され、上式中の R^2 はアルケニル基であり、前記と同様の基が例示される。

【0016】このシリコーンゴム皮膜面の粘着力は、シリコーンゲル面の粘着力より小さければ特に限定されず、この粘着力の差は指触によっても確認することができるが、好ましくはASTM D 2979に規定される方法に準じて、ブローブタック試験機による測定により確認することができる。このシリコーンゴム皮膜面の粘着力としては、このシリコーンゲル面の粘着力に対して80%以下の比率であることが実用上好ましい。

【0017】また、このシリコーンゲルには、一般に付加反応硬化型シリコーン組成物に用いることができる無機質充填剤を含有していてもよく、また、これを熱伝導

性シリコーンゲルシートとして使用する場合には、このシリコーンゲルには熱伝導性充填剤を含有していることが必要である。このような熱伝導性充填剤としては、例えば、石英、アルミナ、マグネシア、亜鉛華、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、雲母が挙げられる。これらの熱伝導性充填剤の平均粒子径は0.01~50 μ mであることが好ましい。また、シリコーンゲル中のこれら熱伝導性充填剤の含有量は、この熱伝導性シリコーンゲルに対して50~95重量%であることが好ましい。

【0018】このようなシリコーンゲルシートの寸法は特に限定されず、用途によって適宜選択することが必要である。例えば、このシリコーンゲルシートを電気・電子部品と放熱フィンや金属性放熱板と接合するための熱伝導性シリコーンゲルシートとして使用する場合には、この厚さとしては、0.01~50mmであることが好ましく、特に、0.1~10mmであることが好ましい。また、このシリコーンゲルシートのシリコーンゲル層には、その支持体として天然もしくは合成の織布または不織布を用いてもよい。このような織布または不織布としては、例えば、セルロース繊維、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維、ポリビニルアルコール繊維、ナイロン繊維、アラミッド繊維、ガラス繊維からなる織布または不織布が挙げられる。

【0019】また、このようなシリコーンゲルシートには、その両面、または少なくともシリコーンゲル面に剥離紙を貼着しておき、使用直前にこれを剥して使用することが好ましい。このような剥離紙としては、例えば、フッ素樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂等の有機樹脂フィルム、これらの有機樹脂を被覆した紙、フロロシリコーン樹脂処理した紙が挙げられる。

【0020】続いて、本発明の製造方法を詳細に説明する。本発明の製造方法では、まずはじめに、剥離性基材に、一分子中にケイ素結合水素原子および／またはアルケニル基を少なくとも3個有するオルガノポリシロキサンを薄膜状に塗布する。この剥離性基材は、付加反応硬化型シリコーン組成物が硬化してシリコーンゲルシートを形成しても、これが接着せず、これを剥離することができるような材質であれば特に限定されないが、この組成物を加熱して硬化させる場合には、この基材には耐熱性が要求される。このような剥離性基材としては、例えば、フッ素樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリエステル樹脂が挙げられる。また、この剥離性基材の表面に塗布するオルガノポリシロキサンとしては、前述のオルガノポリシロキサン系架橋剤と同じものが例示される。

【0021】このオルガノポリシロキサンの剥離性基材への塗布量は薄膜状となるような量であれば特に限定されないが、この塗布量が余りに多いと、これが薄膜状と

ならず、さらに、得られるシリコーンゲルシートの片面に形成されたシリコーンゴム皮膚の特性、すなわち、粘着力や機械的特性が不均一となってしまう、また、この塗布量が余りに少ないと、得られるシリコーンゲルシートの片面にシリコーンゴム皮膚が形成できないためである。この塗布量としては、0.00001~0.1g/10cm²であることが好ましく、さらに、0.00005~0.05g/10cm²であることが好ましく、特に、0.0001~0.01g/cm²であることが好ましい。また、このオルガノポリシロキサンを剥離性基材に均一に塗布する方法としては、例えば、スプレー塗布、はけ塗り、紙やスポンジにこのオルガノポリシロキサンをしみこませて塗布する方法が挙げられ、また、このオルガノポリシロキサンを予めトルエン、キシレン、ヘキサン、オクタン、アセトン、メチルエチルケトン等の有機溶剤により希釈して塗布した後、これらの有機溶剤を揮散させることもできるが、本発明においては、このオルガノポリシロキサンが剥離性基材に均一に塗布されていることが重要である。

【0022】次いで、このオルガノポリシロキサンを塗布した剥離性基材上で、またはこの剥離性基材とこのオルガノポリシロキサンを塗布していない剥離性基材の間で付加反応硬化型シリコーン組成物をシート状に硬化させる。この付加反応硬化型シリコーン組成物は、硬化して、JIS K 2207に規定される針入度が20~200であり、粘着性を有するシリコーンゲルを形成するような組成物である。このようなシリコーン組成物としては、(A)一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、(B)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン〔(A)成分のアルケニル基に対して、この成分中のケイ素原子結合水素原子のモル比が0.1~1.0となる量〕、および(C)白金系触媒〔この組成物に対して、この成分中の白金金属が重量単位で0.1~1.000ppmとなる量〕からなる組成物が例示される。

【0023】(A)成分のオルガノポリシロキサンはこの組成物の主剤であり、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を含有する。(A)成分のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基が挙げられ、特に、ビニル基であることが好ましい。(A)成分のアルケニル基の結合位置としては、例えば、分子鎖末端および／または分子鎖側鎖が挙げられる。(A)成分のアルケニル基以外のケイ素原子に結合する有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリ

リフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられ、特に、メチル基、フェニル基であることが好ましい。このような(A)成分の分子構造としては、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、分岐鎖状が挙げられるが、(B)成分が分岐鎖状である場合には、(A)成分は実質的に直鎖状であることが好ましい。(A)成分の25℃における粘度は、得られるシリコーンゲルの物理的特性が良好であり、また、組成物の取扱作業性が良好であることから、10~500,000センチボイズの範囲内であることが好ましく、特に、50~100,000センチボイズの範囲内であることが好ましい。

【0024】このような(A)成分のオルガノポリシロキサンとしては、例えば、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、式： $R^1_2SiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1_2R^2SiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1_2SiO_{2/2}$ で示されるシロキサン単位と少量の式： $SiO_{4/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式： $R^1_2R^2SiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位と少量の式： $R^1SiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位もしくは式： $R^1SiO_{2/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、および、これらのオルガノポリシロキサンの二種以上からなる混合物が挙げられる。上式中の R^1 はアルケニル基以外の一価炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられる。また、上式中の R^2 はアルケニル基であり、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基が挙げられる。

【0025】(B)成分のオルガノポリシロキサンはこの組成物の架橋剤であり、一分子中に少なくとも2個のケ

イ素原子結合水素原子を含有する。(B)成分のケイ素原子結合水素原子の結合位置としては、例えば、分子鎖末端および/または分子鎖側鎖が挙げられる。(B)成分のケイ素原子に結合する有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられ、特に、メチル基、フェニル基であることが好ましい。このような(B)成分の分子構造としては、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、分岐鎖状が挙げられるが、(A)成分が分岐鎖状である場合には、(B)成分は実質的に直鎖状であることが好ましい。(B)成分の25℃における粘度は、得られるシリコーンゲルの物理的特性が良好であり、また、組成物の取扱作業性が良好であることから、1~500,000センチボイズの範囲内であることが好ましく、特に、5~100,000センチボイズの範囲内であることが好ましい。

【0026】このような(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン、式： $R^1_2SiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1_2HSiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位と少量の式： $SiO_{4/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式： $R^1_2HSiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位と少量の式： $R^1SiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位もしくは式： $HSiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、および、これらのオルガノポリシロキサンの二種以上からなる混合物が挙げられる。上式中の R^1 はアルケニル基以外の一価炭化水素基であり、前記と同様の基が例示される。

【0027】(B)成分の配合量は、(A)成分中のアルケニル基に対する、この成分中のケイ素原子結合水素原子のモル比が0.1~1.0となる量である。これは、(A)成分中のアルケニル基に対する、(B)成分中のケイ素原

子結合水素原子のモル比が0.1未満である組成物は十分に硬化しないためであり、また、これが10をこえると、得られるシリコーンゲルの物理的特性が経時的に変化したり、また、甚だしい場合には、組成物が硬化しないためである。

【0028】(C)成分の白金系触媒はこの組成物の硬化を促進するための触媒であり、例えば、白金微粉末、白金黒、白金担持のシリカ微粉末、白金担持の活性炭、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金とオレフィンの錯体、白金とアルケニルシロキサン錯体；およびこれらの白金系触媒を含有するアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、メチルセルロース樹脂、ポリシラン樹脂、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリプロピレン樹脂等の熱可塑性樹脂からなる微粉末が挙げられる。この成分の配合量は、この組成物に対して、この成分中の白金金属が重量単位で0.1~1,000ppmとなる量であり、特に、これが1~500ppmとなる量であることが好ましい。

【0029】このシリコーン組成物において、上記の(A)成分~(C)成分以外の任意の成分として、例えば、ヒュームドシリカ、ヒュームド二酸化チタン、酸化鉄、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、層状マイカ、カーボンブラック、ケイ藻土、ガラス繊維等の無機質充填剤、および、これらの充填剤をオルガノアルコキシシラン化合物、オルガノクロシラン化合物、オルガノシラザン化合物、低分子量シロキサン化合物等の有機ケイ素化合物により表面処理した充填剤が挙げられる。また、このシリコーンゲルシートを熱伝導性シリコーンゲルシートとして使用する場合には、このシリコーン組成物に熱伝導性充填剤を配合していることが必要である。この熱伝導性充填剤としては、石英、アルミナ、マグネシア、亜鉛華、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、雲母が例示される。このシリコーン組成物中の熱伝導性充填剤の含有量は、この熱伝導性シリコーン組成物の50~95重量%であることが好ましい。

【0030】また、このシリコーン組成物の取扱作業性を向上させるために硬化抑制剤を配合することができる。この硬化抑制剤としては、例えば、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、2-フェニル-3-ブチン-2-オール等のアルキンアルコール；3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等のエンイン化合物；1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラヘキセニルシクロテトラシロキサン、ベンゾトリアゾールが挙げられる。これらの硬化抑制剤の配合量は、この組成物において重量単位で10~50,000ppmの範囲内であることが好ましい。

【0031】また、このシリコーン組成物には、本発明の目的を損なわない範囲において、その他任意の成分として、例えば、一分子中に1個のケイ素原子結合水素原子またはアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン、ケイ素原子結合水素原子またはアルケニル基を含有しないオルガノポリシロキサン、一分子中にケイ素原子結合水素原子またはアルケニル基とケイ素原子結合アルコキシ基を含有するオルガノポリシロキサン、一分子中にケイ素原子結合アルコキシ基とエポキシ基を含有する有機ケイ素化合物、一分子中にケイ素原子結合アルコキシ基とメタクリロキシ基を含有する有機ケイ素化合物、接着促進剤、有機溶剤、クリープハードニング防止剤、貯蔵安定剤、耐熱性付与剤、難燃性付与剤、可塑剤、チクソ性付与剤、顔料、染料、防かび剤を配合することができる。

【0032】このシリコーン組成物を調製する方法としては、例えば、ロスミキサー、プラネタリーミキサー等の混合装置により調製する方法が挙げられる。このシリコーンゲル組成物を一液として貯蔵する場合には、これを25℃以下で貯蔵するか、好ましくは、10℃以下に冷蔵することが必要であり、また、このシリコーン組成物を二液以上に分けて貯蔵する場合には、使用直前に均一に混合することが必要である。

【0033】1分子中にケイ素原子結合水素原子および/またはアルケニル基を少なくとも3個有するオルガノポリシロキサンを塗布した剥離性基材上で、このシリコーン組成物をシート状に硬化させてシリコーンゲルシートを形成する方法としては、このオルガノポリシロキサンを薄膜状に塗布した剥離性基材上に、所定の厚さとなるようにシリコーン組成物を注いで、次いで、必要に応じて脱泡処理した後、このシリコーン組成物を室温下もしくは加熱下で硬化させる。このようにして形成されたシリコーンゲルシートは、剥離性基材に接する部分にシリコーンゴム皮膜が形成されたシリコーンゲルシートである。また、このオルガノポリシロキサンを塗布した剥離性基材とこのオルガノポリシロキサンを塗布しない剥離性基材の間でシリコーン組成物を硬化させる方法としては、例えば、上記の方法のように、オルガノポリシロキサンを塗布した剥離性基材上にシリコーン組成物を注いで、この組成物の表面に気泡を生じないように、オルガノポリシロキサンを塗布しない剥離性基材を覆った後、これらの剥離性基材を加圧しながら、このシリコーン組成物を室温下もしくは加熱下で硬化させる方法、これらの剥離性基材の間にシリコーン組成物を気泡を生じないように注入して室温もしくは加熱下で硬化させる方法が挙げられる。加熱下でこのシリコーン組成物を硬化させる場合には、この硬化温度としては、50~250℃であることが好ましく、特に、70~200℃であることが好ましい。また、シリコーンゲルシートの寸法は特に限定されず、用途によって適宜選択することが必要

であるが、これを電気・電子部品のための熱伝導性シリコーンゲルシートとして利用する場合には、実用上好ましくは、この厚さを0.01~5.0mmとなるように注意して注ぐことが必要である。

【0034】このようにして製造されたシリコーンゲルシートは、片面にシリコーンゴム皮膜を有するが、このシリコーンゴム皮膜の粘着力は、剥離性基材の表面に塗布したオルガノポリシロキサンの種類や分子構造によって調節することが可能である。このシリコーンゴム皮膜の粘着力は、シリコーンゲルの粘着力より小さければよく、この粘着力の差は指触によっても確認することができるが、好ましくはASTM D 2979に規定される方法に準じて、ブローブタック試験機により確認することができる。このシリコーンゴム皮膜の粘着力としては、このシリコーンゲルの粘着力に対して、80%以下の比率であることが好ましい。

【0035】このようにして製造されたシリコーンゲルシートは、従来の付加反応硬化型シリコーンゲル組成物と付加反応硬化型シリコーンゴム組成物とを同時に硬化させて形成されたシリコーンゲル層とシリコーンゴム層からなる一体成形物や、シリコーンゲル組成物を硬化して形成したシリコーンゲル上にシリコーンゴム組成物を塗布して硬化して形成されたシリコーンゲル層とシリコーンゴム層からなる一体成形物とは異なり、シリコーンゲル層とシリコーンゴム層との接合界面が明確でなく、まさに、シリコーンゲルとシリコーンゴム皮膜とが不可分な構造である一体成形シートである。また、従来のシリコーンゲルシートを製造するためには、シリコーンゲル組成物とシリコーンゴム組成物との二種の組成物を使用しなければならないのに対して、本願発明の製造方法によれば、シリコーンゲル組成物のみを使用すればよく、また、シリコーンゲルシートの片面に形成されるシリコーンゴム皮膜の粘着力も剥離性基材の表面に塗布したオルガノポリシロキサンの種類や分子構造により可変的に調節することが可能であり、シリコーンゲルシートの製造工程を大幅に簡略化することが可能である。

【0036】このようなシリコーンゲルシートは、取扱作業性が優れているので、形状追随性のある粘着シートとして使用できる他、熱伝導性充填材を配合することによって、パワートランジスタ、パワーモジュール、サイリスタ、整流器、トランス等の発熱性の電気・電子部品を放熱フィンや金属製放熱板に密着させて、この電気・電子部品から発生する熱を効率良く放熱するための熱伝導性シリコーンゲルシートとして使用でき、このシリコーンゲルシートは、これらの部品を仮止めしたり、これらの部品を取り付けた後、これらの部品の容易に交換することができるという利点がある。

【0037】

【実施例】本発明のシリコーンゲルシートおよびその製造方法を実施例により説明する。なお、実施例中の特性

は25℃において測定した値である。また、このシリコーンゲルシートの両面の粘着力は、ASTM D 2979に規定される方法に準じて、ブローブタック試験機（ニチバン製のNSブローブタックテスター）により測定して、この熱伝導率は、JIS R 2618に規定される方法に準じて、Shortherm QTM（昭和電工株式会社製：非定常熱線法）により測定した。さらに、このシリコーンゲルシートの取扱作業性は、これを熱伝導性シリコーンゲルシートとしてパワートランジスタと放熱フィンを接続させた場合の作業性により評価した。

【0038】〔実施例1〕フッ素樹脂フィルムを被覆した成形用金型のフッ素樹脂フィルムの表面に、粘度が5センチポイズである、分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基封鎖されたジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体（ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.8重量%）を0.003g/10cm²となるように均一に塗布した。次いで、このフッ素樹脂フィルム上に、粘度が380センチポイズであり、分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基封鎖されたジメチルポリシロキサン（ビニル基の含有量=0.48重量%）100重量部、粘度が5センチポイズであり、分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基封鎖されたジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体（ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.8重量%）0.1重量部、白金の1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体をこのジメチルポリシロキサンの合計量に対して錯体中の白金金属が重量単位で15ppmとなる量、熱伝導性充填剤として、平均粒子径が3μmのアルミナ粉末450重量部、および硬化抑制剤として、エチニルヘキサノール0.01重量部を均一に混合して調製した付加反応硬化型熱伝導性シリコーン組成物を気泡が生じないように注意深く注いだ後、この組成物上に未処理のフッ素フィルムを被覆した成形用金型を気泡を生じないように密着させて、これらの金型を50kgf/cm²の加圧下、100℃で15分間加熱して、厚さ1mmのシリコーンゲルシートを作成した。このシリコーンゲルの針入度は55であった。このシリコーンゲルシートの片面にはシリコーンゴム皮膜が形成されており、このシリコーンゴム皮膜は粘着性が小さく、この粘着力は8g・fであった。また、他の片面のシリコーンゲルは粘着性が大きく、この粘着力は120g・fであった。また、このシリコーンゲルシートの熱伝導率は、両面とも3×10⁻³cal/cm・sec・℃であった。このシリコーンゲルシートをパワートランジスタの大きさに切断して熱伝導性シリコーンゲルシートを作成した。この熱伝導性シリコーンゲルシートの粘着性が大きい面をパワートランジスタに密着させてたところ、十分に密着した。また、この熱伝導性シリコーンゲルシートのシリコーンゴム皮膜には指紋、ちりやほこり

が付着しにくかった。次に、この熱伝導性シリコーンゲルシートのシリコーンゴム皮膜の面にアルミニウム製の放熱フィンを圧着して、これをねじで固定した。その後、この放熱フィンを取り外して熱伝導性シリコーンゲルシートを容易に剥すことができた。また、この熱伝導性シリコーンゲルシートの形状には変化がなかった。また、この熱伝導性シリコーンゲルシートは再びパワートランジスタに密着して再利用することができた。

【0039】〔実施例2〕実施例1において、フッ素樹脂フィルム被覆した成形用金型のフッ素樹脂フィルムの表面に、粘度が5センチポイズである、分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基封鎖されたジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体（ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.8重量%）と粘度が20センチポイズである、分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基封鎖されたジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体（ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.1重量%）の重量比が1:99である混合物を0.003g/10cm²となるように均一に塗布した。次いで、このフッ素樹脂フィルム上に、実施例1で用いた付加反応硬化型の熱伝導性シリコーン組成物を注入した後、未処理のフッ素フィルムを被覆した成形用金型を圧着させて、50kgf/cm²の加圧下、100℃で15分間加熱して、厚さ1mmのシリコーンゲルシートを調製した。このシリコーンゲルの針入度は55であった。このシリコーンゲルシートの片面にはシリコーンゴム皮膜が形成されており、このシリコーンゴム皮膜は粘着性が小さく、この粘着力は65g・fであった。また、他の片面のシリコーンゲルは粘着性が大きく、この粘着力は120g・fであった。また、このシリコーンゲルシートの熱伝導率は、両面とも3×10⁻³cal/cm・sec・℃であった。このシリコーンゲルシートを実施例1と同様にして熱伝導性シリコーンゲルシートを作成した。この熱伝導性シリコーンゲルシートのシリコーンゴム皮膜には指紋、ちりやほこりが付着しにくく、この熱伝導性シリコーンゲルシートを容易にパワートランジスタや放熱フィンから剥しても、形状には変化がなく、また、これを再利用することができた。 *

*【0040】〔比較例1〕実施例1において、フッ素樹脂フィルム被覆した成形用金型のフッ素樹脂フィルムの表面に、粘度が5センチポイズである、分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基封鎖されたジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体（ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.8重量%）と塗布しない以外は実施例1と同様にして、厚さ1mmのシリコーンゲルシートを作成した。このシリコーンゲルの針入度は55であった。このシリコーンゲルシートは粘着性が大きく、その粘着力は両面とも120g・fであった。また、このシリコーンゲルシートの熱伝導率は、両面とも3×10⁻³cal/cm・sec・℃であった。このシリコーンゲルシートを実施例1と同様にして熱伝導性シリコーンゲルシートを作成した。しかし、この熱伝導性シリコーンゲルシートには指紋、ちりやほこりが付着して、また、放熱フィンをパワートランジスタから剥そうとしたが、容易に取り外すことができず、また、無理に放熱フィンを剥そうとすると、この熱伝導性シリコーンゲルシートの一部が伸びきって、裂けてしまい、この熱伝導性シリコーンゲルシートを再利用することはできなかった。

【0041】

【発明の効果】本発明のシリコーンゲルシートは、粘着性を有するにもかかわらず、この片面にシリコーンゴム皮膜を形成しているため、この取扱作業性が優れているという特徴がある。また、本発明の製造方法は、このようなシリコーンゲルシートを効率良く製造することができるという特徴がある。さらに、本発明のシリコーンゲルシートは、これに熱伝導性充填剤を配合することによって、発熱性の電気・電子部品を放熱フィンや金属製放熱板に取り付けるための熱伝導性シリコーンゲルシートとして使用することができ、このシートは、これらの部品を仮止めしたり、これらの部品を取り付けた後、これらの部品を容易に交換することができるという特徴があり、また、本発明の製造方法は、このような熱伝導性シリコーンゲルシートを効率良く製造することができるという特徴がある。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁴
C09J 7/02
H01B 3/46

識別記号
JKD

庁内整理番号

FI
C09J 7/02
H01B 3/46

技術表示箇所

JKD

G